

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-089044
(43)Date of publication of application : 29.03.1994

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 04-262689
(22)Date of filing : 07.09.1992

(71)Applicant : CANON INC
(72)Inventor : KONUMA TSUTOMU
TANIGAWA HIROHIDE
JINBO MASASHI
KAWAKAMI HIROAKI
FUJIWARA MASAJI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING DEVELOPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electrostatic charge image developing developer preventing melt sticking and filming, preventing shaving of a photosensitive body and being excellent in durability and developability.

CONSTITUTION: In an electrostatic charge image developing developer containing at least a binding resin, a toner including wax and an inorg. fine powder, the electrostatic charge image developing developer contains (1) a wax of molecular wt., and (2) an inorg. fine powder A having $\leq 5.0 \mu\text{m}$ wt. average diameter and an inorg. fine powder B having $\geq 30 \text{m}^2/\text{g}$ specific surface area.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3127323

[Date of registration] 10.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-89044

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 G 9/08
9/087

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

3 6 5

3 2 1

3 6 8

審査請求 未請求 請求項の数1(全11頁)

(21)出願番号

特願平4-262689

(22)出願日

平成4年(1992)9月7日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 小沼 努

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 谷川 博英

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 神保 正志

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用現像剤

(57)【要約】

【目的】 融着、フィルミングを防止し、かつ感光体の削れを防止し、耐久性、現像性に優れた静電荷像現像用現像剤を提供することにある。

【構成】 少なくとも接着樹脂、ワックスを含有するトナーと無機微粉体とを含む静電荷像現像用現像剤において、①該ワックスの針入度が4.0以下、密度が0.93以上で、分子量で分別を行ったワックスであり、②該無機微粉体が、重量平均径5.0μm以下の無機微粉体Aと、比表面積30m²/g以上である無機微粉体Bを含有することを特徴とする静電荷像現像用現像剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも結着樹脂、ワックスを含有するトナーと無機微粉体とを含む静電荷像現像用現像剤において、①該ワックスの針入度が4.0以下、密度が0.93以上で、分子量で分別を行ったワックスであり、②該無機微粉体が、重量平均径5.0μm以下の無機微粉体Aと、比表面積30m²/g以上である無機微粉体Bを含有することを特徴とする静電荷像現像用現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は有機感光体を用いた電子写真法、静電記録法、静電印刷法の如き画像形成方法に用いられる静電荷像現像用現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気により定着し、トナー画像を得るものである。

【0003】上述の最終工程であるトナー像を紙などのシートに定着する工程で、現在最も一般的なのは圧着加熱方式である。

【0004】しかしながら、上記方法では圧着加熱部材表面とトナー像とが溶融状態で加圧下で接触するためにトナー像の一部が圧着加熱部材表面に付着、転移し、次の被定着シートにこれが再転写して、いわゆるオフセット現象を生じることがある。

【0005】このようなオフセット現象を防止する方法としては、一般的には特開昭50-93647号公報、特公昭57-52574号公報等に記載されているような、離型性への低分子量ポリオレフィンの単重合体、あるいは共重合体のようなワックスをトナー中に添加する方法が一般的である。

【0006】しかし、従来の方法では、ワックス成分が、トナーを感光体上で溶融、固着してしまういわゆるトナー融着を誘発することが多かった。

【0007】このトナー融着を回避するために、特開昭48-47345号公報において低級脂肪酸等の摩擦減少物質、研磨物質としてコロイド状シリカ等の無機微粉体を添加することが提案されている。

【0008】しかし、この方法は潤滑性を有する摩擦減少物質の蓄積を防止する程に研磨物質をいれると、研磨物質が感光体上に固着してしまういわゆるフィルミング現象を起こしたり、トナー自身の研磨作用とあいまって、感光体が削れすぎて安定して良好な画像を得るのが

困難である等の問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述のごとき問題点を解決した静電荷像現像用現像剤を提供することにある。

【0010】すなわち本発明の目的は、クリーニング性が良く、フィルミング、融着の発生しない静電荷像現像用現像剤を提供することにある。

【0011】更に本発明の目的は、感光体の削れを防止し、安定した画像を与える静電荷像現像用現像剤を提供することにある。

【0012】更に本発明の目的は、耐久性、現像性に優れ、安定して良好な画像が得られる静電荷像現像用現像剤を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも結着樹脂、ワックスを含有するトナーと無機微粉体とを含む静電荷像現像用現像剤において、①該ワックスの針入度が4.0以下、密度が0.93以上で、分子量で分別を行ったワックスであり、②該無機微粉体が、重量平均径5.0μm以下の無機微粉体Aと、比表面積30m²/g以上である無機微粉体Bを含有することを特徴とする静電荷像現像用現像剤に関する。

【0014】本発明者らは、上記のワックスを用いることにより、感光体上へのトナー融着が防げることを見いだした。

【0015】本発明のワックスは、針入度が4.0以下、密度が0.93以上で、分子量で分別を行ったことを特徴とし、トナーに滑り性を与えると共に、クリーニング性を向上させることができ、感光体上へのトナー融着を防ぎ、感光体の削れを少なくすることができる。好ましくは、針入度が3.0以下、密度が0.94以上である。また、結晶化度が80%以上であることが好ましく、更に好ましくは85%以上である。

【0016】密度が0.93以上、好ましくは、結晶化度が80%以上である時に、トナーに効果的に滑り性を与える状態に分散させることができる。すなわち、トナー表面上に、適度のサイズを持って分散しているからと考えられる。また、針入度が4.0を超えた、密度が0.93未満となったり、結晶化度が80%未満となると、効果が得られにくくなるばかりか、感光体上に融着を発生しやすくなってしまうので好ましくない。更に、軟化点が130℃以下であることが好ましく、特に好ましくは、120℃以下である。130℃を超えると、耐オフセット性に影響を及ぼすようになる。

【0017】また、本発明で用いられるワックスは、分子量分別されたワックスである。分子量分別を行なうことにより、ワックスの分子量分布の幅を狭くし、不必要な低分子、高分子成分を除去することができる。その結果、分子量分別されたワックスは以下のようないいわゆる特徴をも

つようになる。

【0018】まず、融点範囲が狭くなるということである。つまり、所望の温度付近に融点を持つワックス成分が抽出され、その他の低融点、高融点の成分は除去されて、ワックスは温度を少しづつ高めていった時に融点付近で急激に溶けるようになる。その結果、分子量分別されたワックスを用いたトナーの耐ブロッキング性を悪化させずに耐オフセット性、定着性に効果を与えることができる。

【0019】さらに、分子量分別されたワックスは、分別されていないワックスと比較して、硬いという特徴をもつ。ワックスが硬いと、トナーとした時に、トナーの表面層に現われたワックスの作用で、トナーが滑りやすくなる。つまり、トナーが感光体上に付着しにくく、クリーニングされやすくなり、融着を防ぐことができる。また、トナーが滑りやすいということから、トナーの持つ研磨作用が減少し、トナー自身が感光体を削りすぎるということがなくなる。

【0020】本発明に用いられるワックスは、次のようなワックスから得られるものである。パラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシャートロプシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。

【0021】その他、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ひまし油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタム等も利用できる。

【0022】中でも好ましく用いられるワックスは、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー、高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー、一酸化炭素、水素からなる合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分から、あるいはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素などから得られるワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されていてもよい。

【0023】これらのワックスから、プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留、超臨界ガス抽出法、分別結晶化（例えば融液析析及び結晶濾別）等を利用してワックスを分子量により分別したワックスが本発明に用いられる。また分別後に、酸化やブロック共重合、グラフト変性を行ってもよい。すなわちこれらの方法で、低分子量分を除去したもの、低分子量分を抽出したもの、更にこれらから低分子量分を除去したものなどである。

【0024】母体として最も好ましいワックスは、金属酸化物系触媒（多くは2種以上の多元系）を使用した、一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの、例え

ばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）、あるいはワックス状物質が多く得られるアーゲ法（固定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいうまでの炭化水素（水素添加し目的物としたものが特に好ましい）や、エチレンなどのアルキレンをチーグラー触媒により重合した炭化水素が、分岐が少なくて小さく、飽和の長い直鎖状炭化水素である。特に、アルキレンの重合によらない方法により合成された炭化水素ワックスがその構造や分別しやすい分子量分布であることから好ましいものである。また、分子量分布で好ましい範囲は、数平均分子量（Mn）が300～1200、好ましくは350～1000、重量平均分子量（Mw）が500～3600、好ましくは550～3000、Mw/Mnが3以下、好ましくは2.5以下、特に好ましくは2.0以下である。このような分子量分布を持たせることによりワックスに好ましい物理特性を持たせることができる。

【0025】本発明に用いられるワックスは、140℃における溶融粘度が200cP以下であることが好ましく、特に好ましくは50cP以下である。200cPを超えると、現像剤の耐オフセット性、定着性が悪くなる。

【0026】本発明のワックスが下記特性、示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピークで、ピークのオンセット温度が50～110℃の範囲内にあることが好ましい。

【0027】昇温時には、ワックスに熱を与えた時の変化を見ることができワックスの転移、融解に伴う吸熱ピークが観測される。ピークのオンセット温度が50～110℃の範囲内にあることにより現像性、耐ブロッキング性、低温定着性を満足することができる。ピークのオンセット温度が、50℃未満の場合は、ワックスの変化温度が低過ぎ、耐ブロッキング性が劣ったり、昇温時の現像性に劣るトナーになりやすく、110℃を超える場合には、ワックスの変化温度が高過ぎ、十分な定着性が得られなくなる。

【0028】本発明におけるDSC測定では、ワックスの熱のやり取りを測定しその挙動を観測するので、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えば、パーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。

【0029】測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明に用いられるDSC曲線は、1回昇温、降温させ前履歴を取った後、温度速度10℃/minで昇温させた時に測定されるDSC曲線を用いる。

【0030】吸熱ピークのオンセット温度は、昇温時のDSC曲線の微分値が最初に極大となる点における曲線の接線とベースラインとの交点の温度をいう。

【0031】本発明において炭化水素系ワックスの分子量分布はゲルバーミエーションクロマトグラフィー (G

PC) により次の条件で測定される。

【0032】(GPC測定条件) 装置: GPC-150C (ウォーターズ社)

カラム: GMH-HT 30 cm 2連 (東ソー社製)

温度: 135°C

溶媒: o-ジクロロベンゼン (0.1%アイオノール添加)

流速: 1.0 ml/min

試料: 0.15%の試料を0.4 ml注入

以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量較正曲線を使用する。さらに、Mark-Houwink粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算などワックスに応じた換算を(例えば炭化水素系ワックスは、ポリエチレン換算する)することによって算出される。

【0033】本発明におけるワックス類の針入度は、JIS K-2207に準拠し測定される値である。具体的には、直径約1mmで頂角9°の円錐形先端を持つ針を一定荷重で貫入させた時の貫入深さを0.1mmの単位で表した数値である。本発明中の試験条件は試料温度が25°C、加重100g、貫入時間5秒である。

【0034】また溶融粘度は、ブルックフィールド型粘度計を用いて測定される値であり、条件は、測定温度140°C、ずり速度1.32 rpm、試料10mlである。軟化点はJIS K-2207に準じて測定される値である。

【0035】結晶化度とは、X線回折法によるもので、結晶による回折パターンはシャープなピークになり、非晶質による散乱は、非常にブロードなハローとなる。結晶質と非晶質が混在している場合には、試料全体に対する結晶質の割合を結晶化度という。X線の全散乱強度(コンプトン散乱を除いた干渉性散乱の強度)は、結晶質と非晶質の量比にかかわらず常に一定になる。従って、次式によって結晶化度 χ (%) が求められる。

【0036】 χ (%) = $I_c / (I_c + I_a) \times 100$

I_c : 未知試料の結晶質部分の散乱強度のピーク面積

I_a : 未知試料の非晶質部分の散乱強度のピーク面積

これら炭化水素系ワックスの含有量は、結着樹脂100重量部に対し20重量部以内で用いられ、0.5~1.0重量部で用いるのが効果的であり、他のワックス類と併用しても構わない。

【0037】また、本発明のワックスを有するトナーに無機微粉体を添加するが、該無機微粉体が、重量平均径5.0 μm以下の無機微粉体Aと、比表面積30 m²/g以上である無機微粉体Bであることを特徴とする。

【0038】本発明においては無機微粉体Aは、感光体表面に付着する紙粉等の低電気抵抗物質及びトナーを削り取る働きをもつ。また、現像剤の帶電を補助する効果をもつ。無機微粉体Aは重量平均径が、一次粒子(個々の単位粒子に分離した状態の粒子)、もしくは二次粒子

(一次粒子が凝集した状態)で0.1~5.0 μm、好ましくは0.5~5.0 μm、より好ましくは1.0~5.0 μmである。重量平均径が上記範囲より大きくなると、現像されずに現像器内に残ってしまい、それが蓄積して画質劣化の原因になる。重量平均径が上記範囲より小さくなると、無機微粉体Aの研磨効果が減少したり、クリーニング不良を起こして画像劣化の原因となる。

【0039】無機微粉体Bは、現像剤の流動性を向上させ帶電を均一化する効果がある。無機微粉体Bは比表面積が30 m²/g以上、好ましくは35~500 m²/g、より好ましくは40~400 m²/gである。比表面積が上記範囲より大きくなると、凝集しやすくなり、又、トナーから遊離、浮遊しやすくなり、フィルミングしやすくなる。また、比表面積が上記範囲より小さくなると、現像剤の流動性が劣る傾向がある。

【0040】無機微粉体A及びBは、トナー粒子と混合して用いられる。

【0041】本発明の特徴である上記ワックス及び無機微粉体A及び無機微粉体Bを現像剤に用いることで、以下の効果が得られる。まず分子量分別したワックスは硬く、滑りやすいために、それを用いたトナーもトナー表面に存在しているワックスの影響で硬く、滑りやすい。そのために、感光体表面からクリーニングされやすく、融着しにくい。また、無機微粉体Bも、トナーの凝集力を減少させ感光体へのトナー融着を防止する働きをする。しかし、トナーから浮遊、遊離した無機微粉体B自身はクリーニングされにくく、クリーニング部材の押しつけにより感光体上に固着して、フィルミング現象を引き起こすことがある。そこで、無機微粉体Aが、感光体上の固着物質を削り落とし、フィルミング現象を防止する働きをするのである。

【0042】つまり、本発明の特定のワックスを用いることにより、トナー粒子自身の滑りにより、融着はほとんど防止でき、研磨作用を有する無機微粉体A及び流動化作用を有する無機微粉体Bとの組合せにより、クリーニング部材を感光体表面に過度に圧接せずとも、つまりこのことにより感光体の削れすぎを抑えながら、良好なるクリーニング性、耐トナー融着、耐フィルミング機能を達成することが可能となったのである。

【0043】更に、本発明のワックス及び無機微粉体A及びBは、現像剤に均一で安定した帶電性を付与することに効果がある。その機構は以下の様である。

【0044】まず、本発明に用いられる分子量分別されたワックスは、硬く滑りやすい為に、それを用いた現像剤の帶電付与部材(例えば現像スリーブ、キャリア)への供給、搬送、入れ替りがスムーズとなり、接触機会が増加し、摩擦帶電を起こしやすくなる。そのために、従来から用いられているワックスを使用した時と比べて、高い帶電性を示すようになる。また、無機微粉体Bが現

像剤の流動性を向上させるので、トナー粒子の帶電付与部材への接触機会が均等化され、トナー粒子に均一に帶電付与される。更に、無機微粉体Aが、トナーに対してマイクロキャリア的な作用を及ぼし、これらの諸々の効果があるので、現像剤は安定して高い帶電性を示すようになり、その結果として安定して良好な画像が得られる。

【0045】従来、現像剤の帶電性を上げると、現像剤が過剰帶電し、画質劣化を引きおこしていたが、本発明では、高い帶電性とともにそれを均一化して安定させることが可能となったのである。

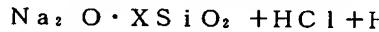
【0046】本発明に用いられる無機微粉体Aとしては、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、コバルト、鉄、ジルコニウム、マンガン、クロム、ストロンチウム等の酸化物及びチタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム等の複合金属酸化物などが挙げられる。なかでも、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化コバルト、二酸化マンガン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウムが本発明の効果をより發揮できることから好ましいものである。

【0047】本発明で使用する無機微粉体Aは、例えば焼結法によって生成し、機械粉碎した後、風力分級により分級し、所望の粒度、及び粒度分布であるものを用いる。

【0048】本発明に於る無機微粉体Aは、トナー100重量部に対して0.01～20重量部、好ましくは0.1～10重量部用いられることが望ましい。更に好ましくは0.2～5重量部用いられる。

【0049】粒度分布については、種々の方法によって測定できるが、本発明においてはマルチサイザーを用いて行った。

【0050】すなわち、測定装置としてはマルチサイザーI I型（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）及びC X-1パーソナルコンピューター（キヤノン製）を接続し、電解液は特級あるいは1級塩化ナトリウムを用いて1% NaCl水溶液を調製する。測定法としては前記電解水溶液100～150ml中に分散剤として界面活性剤、*



その他、ケイ酸ナトリウムのアンモニア塩類またはアルカリ塩類による分解、ケイ酸ナトリウムよりアルカリ土類金属ケイ酸塩を生成せしめた後、酸で分解しケイ酸とする方法、天然ケイ酸またはケイ酸塩を利用する方法などがある。

【0056】それらの重量平均径は、1次粒子の平均で0.001～2.0μmの範囲であることが望ましく、特に好ましくは、0.002～0.2μmの範囲のシリカ微粉体を使用するのが良い。

【0057】さらには、生成されたシリカ微粉体に疎水

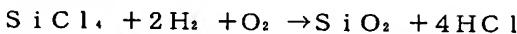
* 好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を0.1～5ml加え、さらに測定試料を2～20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1～3分間分散処理を行い、前記マルチサイザーI I型によりアパー・チャーチとして、無機微粉体粒径を測定するときは13μmアパー・チャーチを用いて測定した。無機微粉体の体積、個数を測定して、体積分布と、個数分布とを算出した。それから本発明に係わるところの体積分布から求めた重量基準の重量平均径を体積分布から求めた。

【0051】本発明に用いられる無機微粉体Bとしては、トナーに添加することにより、流動性付与物質として働くものであればどのようなものでも使用可能である。例えば、湿式製法シリカ、乾式製法シリカ等の微粉末シリカ、それらシリカをシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル等により表面処理を施した処理シリカ、アルミナ、チタニア、酸化ゲルマニウム、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、炭化ケイ素、炭化チタン等の炭化物、及び窒化ケイ素、窒化ゲルマニウム等の窒化物がある。

【0052】本発明に用いられる無機微粉体Bは、トナー100重量部に対して0.01～8重量部、好ましくは0.1～4重量部使用するのが良い。

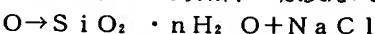
【0053】好ましくは、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された微粉体であり、いわゆる乾式法シリカ又はヒュームドシリカと称されるもので、従来公知の技術によって製造されるものである。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸水素焰における熱分解酸化反応を利用するもので、基礎となる反応式は次の様なものである。

【0054】



また、この製造工程において、例えば塩化アルミニウム又は塩化チタン等他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることによってシリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含する。

【0055】一方、湿式法で製造する方法は、従来公知である種々の方法が適用できる。例えば、ケイ酸ナトリウムの酸による分解、一般反応式で示せば、



化処理した処理シリカ微粉体を用いることがより好ましい。該処理シリカ微粉体において、メタノール滴定試験によって測定された疎水化度が30～90の範囲の値を示すようにシリカ微粉体を処理したものが特に好ましい。

【0058】疎水化方法としては、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物等で化学的に処理することによって付与される。好ましい方法としては、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成されたシリカ微粉体を有機ケイ素化合物で処理する。

【0059】そのような有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリメチルクロルシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、メチルトリクロルシラン、アリルジメチルクロルシラン、アリルフェニルジクロルシラン、ベンジルジメチルクロルシラン、プロムメチルジメチルクロルシラン、 α -クロルエチルトリクロルシラン、 ρ -クロルエチルトリクロルシラン、クロルメチルジメチルクロルシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジフェニルテトラメチルジシロキサンおよび1分子当たり2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のS_iに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。

【0060】また、未処理のシリカ微粉体を、窒素含有のシランカップリング剤で処理したものを用いてもよい。

【0061】そのような処理剤の例としてはアミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジ*30



(式中、R₁は水素、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を示し、R₂はアルキレン基またはフェニレン基を示し、R₃及びR₄は水素、アルキル基、またはアリール基を示し、R₅は含窒素複素環基を示す) 尚、上記アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基は窒素原子を有するオルガノ基を有していても良いし、また帶電性を損ねない範囲で、ハロゲン等の置換基を有していても良い。

【0067】これらのシリコンオイルは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0068】比表面積は、吸着ガスに窒素を用いたBET多点法により求めることができ、サンプルの前処理として100°Cで1時間の脱気を行う。(例えば湯浅アイ

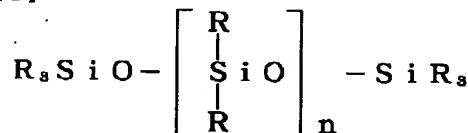
*メチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル- γ -プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル- γ -プロピルベンジルアミン、トリメトキシシリル- γ -プロピルピペリジン、トリメトキシシリル- γ -プロピルモルホリン、トリメトキシシリル- γ -プロピルイミダゾール等がある。

【0062】これらの処理剤は1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0063】また、シリコンオイルとしては、一般に次の式により示されるものである。

【0064】

【化1】

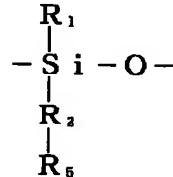


好ましいシリコンオイルとしては、25°Cにおける粘度がおよそ $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{s}$ のものが用いられ、例えばメチルシリコンオイル、ジメチルシリコンオイル、フェニルメチルシリコンオイル、クロルフェニルメチルシリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、脂肪酸変性シリコンオイル、ポリオキシアルキレン変性シリコンオイルなどが好ましい。

【0065】また、側鎖に窒素原子を有するシリコンオイルを用いてもよい。そのようなシリコンオイルとしては、少なくとも下記式で表わされる部分構造を具備するシリコンオイルが使用できる。

【0066】

【化2】



オニクス社製の全自动ガス吸着量測定装置オートソーブ1が利用できる。) 本発明に使用される結着樹脂の種類としては、例えば、ポリスチレン、ポリ- ρ -クロルスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン- ρ -クロロスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イ

ソブレン共重合体、ステレンーアクリロニトリル-インデン共重合体等のステレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。

【0069】また、架橋されたステレン系共重合体も好ましい結着樹脂である。

【0070】ステレン系共重合体のステレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチル等のような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル等のようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレン等のようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のようなビニルエーテル類；等のビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0071】ここで架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられ、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等のような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタジオールジメタクリレート等のような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアリノ、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が単独もしくは混合物として用いられる。

【0072】本発明のトナーは必要に応じて着色剤を用いても構わない。

【0073】本発明に使用される着色剤としては、カーボンブラック、ランプブラック、鉄黒、群青、ニグロシン染料、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ローダミン6G、カルコオイルブルー、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系染料等從来

公知の染顔料を単独或いは混合して使用し得る。

【0074】また、本発明のトナーは必要に応じて磁性材料を用いても構わない。

【0075】本発明に用いる磁性材料としては、例えば、マグネタイト、 γ -酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンクステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物等が挙げられる。

【0076】これらの強磁性体は、平均粒径が0.1～1 μ m、好ましくは0.1～0.5 μ m程度のものが望ましく、磁性トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約40～150重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し60～120重量部である。

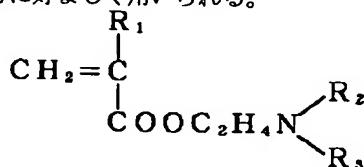
【0077】また、本発明における現像剤は、キャリアと混合して、二成分現像剤として用いても良い。本発明に使用しうるキャリアとしては、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ等及びこれらの表面を樹脂（例えばフッ素樹脂、シリコーン系樹脂、ステレンーアクリル系樹脂）等で被覆したもののがあげられる。

【0078】トナー10重量部に対して、キャリア10～1000重量部（好ましくは30～500重量部）を使用するのが良い。キャリアの平均粒径としては4～100 μ m（好ましくは10～80 μ m、更に好ましくは20～60 μ m）のものが本発明に係るトナーとのマッチングに於いて好ましい。

【0079】本発明の現像剤には荷電制御剤を現像剤粒子に配合（内添）、または現像剤粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定したものとすることが可能である。正荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリプチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルフォン酸、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートなどの四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料、（レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアノ化物、フェロシアノ化物など）高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートなどのジオ

ルガノスズボレート類；これらを単独或いは2種類以上組合せて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン顔料の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

* 【0080】また、一般式
【0081】
【化3】



[R_1 : H, CH_3

R_2 , R_3 : 置換または未置換のアルキル基 (好ましくは $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$)]

で表わされるモノマーの単重合体：前述したスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合、これらの荷電制御剤は、接着樹脂（の全部または一部）としての作用をも有する。

【0082】トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0083】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノール等のフェノール誘導体類などがある。

【0084】上述した荷電制御剤（接着樹脂としての作用を有しないもの）は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には、 $4 \mu\text{m}$ 以下（更には $3 \mu\text{m}$ 以下）が好ましい。

【0085】現像剤に内添する際、このような荷電制御剤は、接着樹脂100重量部に対して0.1~20重量部（更には0.2~10重量部）用いることが好まし※

※い。

【0086】また、本発明において、フッ素含有重合体の微粉末を内添あるいは外添混合してもよい。フッ素含有重合体微粉末としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド等及びテトラフルオロエチレン-ビニリデンフルオライド共重合体の微粉末等があるが、特に、ポリビニリデンフルオライド微粉末が流动性及び研磨性の点で好ましい。トナーに対する添加量は0.01~2.0wt%、特に0.02~1.0wt%が好ましい。

【0087】

【実施例】以下具体的実施例によって、本発明を説明するが、本発明はなんらこれらに限定されるものではない。まず本発明に用いられるワックスについて述べる。

【0088】アーグ法により合成されたワックスからワックスAを分別結晶化により得た。チーグラー触媒を用いて、エチレンを低圧重合し、比較的低分子量のワックスを得、分子量分別により、低分子量分を除去し、ワックスB, Cを得た。ポリアルキレンの熱分解により、ワックスDを得た。これらの物性を表1に記す。

【0089】

【表1】

ワックスの物性

| | 針入度 10^{-1}mm | 密度 g/cm^3 | 結晶化度 % | 溶融粘度 cP | 軟化点 $^{\circ}\text{C}$ | 数平均分子量 Mn | 重量平均分子量 Mw | Mw/Mn | オンセット温度 |
|-------|---------------------------|-----------------------|-----------|---------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|----------------|---------|
| ワックスA | 0.5 | 0.97 | 89 | 9 | 115 | 820 | 1200 | 1.46 | 68 |
| ワックスB | 2.5 | 0.94 | 85 | 15 | 108 | 570 | 960 | 1.68 | 60 |
| ワックスC | 1.5 | 0.95 | 88 | 12 | 112 | 690 | 1140 | 1.65 | 65 |
| ワックスD | 4.5 | 0.92 | 71 | 205 | 122 | 1020 | 5680 | 5.59 | 35 |

実施例1

| | |
|--------------------|--------|
| スチレンーブチルアクリレート共重合体 | 100重量部 |
| マグネタイト | 80重量部 |
| ニグロシン | 2重量部 |
| ワックスA | 4重量部 |

上記材料を予備混合した後、130℃に設定した2軸混練押し出し機によって溶融混練を行った。混練物を冷却後、粗粉碎し、ジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎し、更に風力分級機を用いて分級し、重量平均径8μmのトナーを得た。これら上記のトナー100重量部

に対し、重量平均径1.1μmのチタン酸ストロンチウム*

* ム1.0部と疎水化処理を施した比表面積200m²/gの乾式シリカ0.6重量部を外添して現像剤とした。
【0090】市販の電子写真複写機NP-1215(キヤノン社製)を用いて種々の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0091】実施例2

| | |
|--------------------|--------|
| スチレンーブチルアクリレート共重合体 | 100重量部 |
| マグネタイト | 80重量部 |
| ニグロシン | 2重量部 |
| ワックスB | 4重量部 |

上記材料を用い、実施例1と同様にして、現像剤を調製し、評価しその結果を表2に示す。

※

| | |
|------------|--------|
| 架橋ポリエステル樹脂 | 100重量部 |
| マグネタイト | 80重量部 |
| 四級アンモニウム塩 | 2重量部 |
| ワックスC | 4重量部 |

上記材料を用い、実施例1と同様にして、現像剤を調製し、評価しその結果を表2に示す。

★

| | |
|--------------------|--------|
| スチレンーブチルアクリレート共重合体 | 100重量部 |
| マグネタイト | 80重量部 |
| ニグロシン | 2重量部 |
| ワックスA | 4重量部 |

上記材料を用い、実施例1と同様にして得られたトナー100重量部に対し、重量平均径2.3μmの酸化セリウム1.0重量部と疎水化処理を施した比表面積130m²/gの乾式シリカ0.6重量部を外添して現像剤を☆

☆調製し、実施例1と同様に評価し、その結果を表2に示す。

【0094】実施例5

| | |
|--------------------|--------|
| スチレンーブチルアクリレート共重合体 | 100重量部 |
| マグネタイト | 80重量部 |
| ニグロシン | 2重量部 |
| ワックスB | 4重量部 |

上記材料を用い、実施例1と同様にして得られたトナー100重量部に対し、重量平均径3.7μmの酸化アルミニウム1.0重量部と、疎水化処理を施していない比表面積300m²/gの湿式シリカ0.6重量部を外添◆

◆して現像剤を調製し、実施例1と同様に評価し、その結果を表2に示す。

【0095】実施例6

| | |
|--------------------|--------|
| スチレンーブチルアクリレート共重合体 | 100重量部 |
| 四級アンモニウム塩 | 2重量部 |
| ワックスA | 4重量部 |
| カーボンブラック | 4重量部 |

上記材料を用い、実施例1と同様にして現像剤を調製した。

【0096】この現像剤10重量部と、フェライトキャリア(体積平均粒径35μm)90重量部を混合して、*

*二成分トナーとし実施例1と同様に評価し、その結果を表2に示す。

【0097】比較例1

| | |
|--------------------|--------|
| スチレンーブチルアクリレート共重合体 | 100重量部 |
| マグネタイト | 80重量部 |
| ニグロシン | 2重量部 |

ワックスD

上記材料を用い、実施例1と同様にして、現像剤を調製し、評価しその結果を表2に示す。

【0098】比較例2

実施例1と同様にして得られたトナー100重量部に対し、重量平均径5.5 μm のチタン酸ストロンチウム2.0重量部と疎水化処理を施した比表面積200 m^2/g の乾式シリカ0.6重量部を外添して現像剤を調製し、実施例1と同様に評価し、その結果を表2に示す。

【0099】比較例3

実施例1と同様にして得られたトナー100重量部に対し、重量平均径1.1 μm のチタン酸ストロンチウム1.0重量部と疎水化処理を施した比表面積20 m^2/g の乾式シリカ0.6重量部を外添して現像剤を調製し、実施例1と同様に評価し、その結果を表2に示す。

4重量部

* g の乾式シリカ0.6重量部を外添して現像剤を調製し、実施例1と同様に評価し、その結果を表2に示す。

【0100】比較例4

チタン酸ストロンチウムを使用しないこと以外は実施例1と同様に現像剤を調製し、実施例1と同様に評価し、その結果を表2に示す。

【0101】比較例5

乾式シリカを使用しないこと以外は実施例1と同様に現像剤を調製し、実施例1と同様に評価し、その結果を表2に示す。

【0102】

【表2】

画像評価一覧

| | 耐久性 | | | | | 耐ブロッキング性 | |
|------|-----|--------|----------------------|-----|------|----------|---|
| | 融着 | フィルミング | ドラム削れ量 μm | カブリ | 画像濃度 | | |
| | | | | | スタート | 10000枚 | |
| 実施例1 | 未発生 | 未発生 | 1.5 | ◎ | 1.41 | 1.42 | ◎ |
| 実施例2 | 未発生 | 未発生 | 2.0 | ◎ | 1.38 | 1.39 | ○ |
| 実施例3 | 未発生 | 未発生 | 2.0 | ◎ | 1.39 | 1.42 | ◎ |
| 実施例4 | 未発生 | 未発生 | 1.5 | ◎ | 1.39 | 1.41 | ◎ |
| 実施例5 | 未発生 | 未発生 | 1.5 | ○ | 1.35 | 1.36 | ○ |
| 実施例6 | 未発生 | 未発生 | 1.0 | ◎ | 1.37 | 1.38 | ◎ |
| 比較例1 | 発生 | 未発生 | 2.0 | ○ | 1.34 | 1.28 | △ |
| 比較例2 | 未発生 | 未発生 | 3.5 | △ | 1.25 | 1.17 | ◎ |
| 比較例3 | 未発生 | 発生 | 1.5 | × | 1.30 | 1.21 | ◎ |
| 比較例4 | 未発生 | 発生 | 1.0 | ○ | 1.35 | 1.32 | ○ |
| 比較例5 | 未発生 | 未発生 | 3.0 | △ | 1.16 | 1.04 | △ |

◎: 優 ○: 良 △: 実用上可 ×: 不可

(耐久性試験) 濡度10%、温度15°Cの環境で、20000枚の耐久試験を行い、画像濃度、かぶり、外添剤のフィルミング、融着、感光ドラムの削れ量(20000枚あたり膜厚差、4.0 μm 以下であれば実用上使用可)を評価した。

【0103】(ブロッキング試験) 約20gの現像剤を100ccポリカップに入れ、50°Cで3日放置した後、目視で評価した。

【0104】優 : 凝集物は見られない

良 : 凝集物が見られるが容易に崩れる

可 : 凝集物が見られるが振れば崩れる

不可 : 凝集物をつかむ事ができ容易に崩れない

【0105】

【発明の効果】本発明によれば、融着、フィルミングを防止し、かつ感光体の削れを防止する現像剤であり、耐久性、現像性に優れ、常に安定して良好な画像が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 川上 宏明
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 藤原 雅次
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内